

IFW

Docket No.: 57810-091

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277
Takeshi YAMAMOTO, et al. : Confirmation Number: 3715
Serial No.: 10/807,190 : Group Art Unit: 1753
Filed: March 24, 2004 : Examiner:
For: PHOTOVOLTAIC DEVICE

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No.2003-412261 filed December 10, 2003.

Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT WILL & EMERY LLP


Arthur J. Steiner
Registration No. 26,106

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 AJS:blg
Facsimile: (202) 756-8087
Date: July 6, 2004

10/807,190
July 6, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott Will & Emery LLP

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-412261

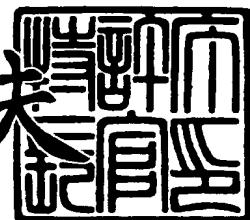
[ST. 10/C]: [JP2003-412261]

出願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

2004年3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 LCB1030011
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 31/04
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 山本 武志
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 丸山 英治
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 吉嶺 幸弘
【特許出願人】
 【識別番号】 000001889
 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
 【代表者】 桑野 幸徳
【代理人】
 【識別番号】 100104433
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮園 博一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 073613
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0001887

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

2 nm 以下の算術平均表面粗さ (Ra) を有する酸化物透明導電膜と、前記酸化物透明導電膜上に形成され、少なくとも金属材料と樹脂材料とを含むペースト電極とを含み、前記樹脂材料は、60質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する、光起電力素子を備えた、光起電力装置。

【請求項 2】

前記光起電力素子は、第1導電型の結晶系半導体層と、前記結晶系半導体層上に形成された実質的に真性の非単結晶半導体層とを含み、

前記酸化物透明導電膜は、前記非単結晶半導体層上に形成されている、請求項1に記載の光起電力装置。

【請求項 3】

前記ペースト電極を構成する前記樹脂材料は、75質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する、請求項1または2に記載の光起電力装置。

【請求項 4】

前記酸化物透明導電膜は、0.5nm以上1nm以下の算術平均表面粗さ (Ra) を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の光起電力装置。

【請求項 5】

前記酸化物透明導電膜は、SnO₂を添加したIn₂O₃を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の光起電力装置。

【請求項 6】

前記ペースト電極を構成する前記樹脂材料は、前記エポキシ樹脂に加えて、ウレタン樹脂を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の光起電力装置。

【請求項 7】

前記酸化物透明導電膜の表面に対する水の接触角は、40°以上74°以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の光起電力装置。

【請求項 8】

前記光起電力素子は、所定の間隔を隔てて複数設けられており、

前記ペースト電極は、前記光起電力素子の上面側に形成された第1ペースト電極と、前記光起電力素子の下面側に形成された第2ペースト電極とを含み、

所定の前記光起電力素子の上面側に形成された前記第1ペースト電極に一方端側が接続されるとともに、前記所定の光起電力素子に隣接する別の前記光起電力素子の下面側に形成された前記第2ペースト電極に他方端側が接続される電気配線をさらに備える、請求項1～7のいずれか1項に記載の光起電力装置。

【請求項 9】

水に対する接触角が40°以上74°以下の表面を有する酸化物透明導電膜と、前記酸化物透明導電膜上に形成され、少なくとも金属材料と樹脂材料とを含むペースト電極とを含み、前記樹脂材料は、60質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する、光起電力素子を備えた、光起電力装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光起電力装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、光起電力装置に関し、特に、酸化物透明導電膜とその上に形成されたペースト電極とを含む光起電力素子を備えた光起電力装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、第1導電型の結晶系半導体層と第2導電型の非晶質半導体層との間に、実質的に真性の非晶質半導体層を挿入することにより接合特性を改善した構造を有するとともに、第2導電型の非単結晶半導体層上に形成された酸化物透明導電膜とその上に形成されたペースト電極とを備えた光起電力素子が知られている（たとえば、特許文献1参照）。

【0003】

上記特許文献1に開示された構造の光起電力素子では、プラズマCVD法を用いて約200°C以下の低温で非晶質半導体層を形成することが可能である。このような低温のプロセスにより光起電力素子を形成する場合には、約200°C以下の温度で焼成することにより硬化させることができ可能な低温焼成ペーストを用いて酸化物透明導電膜上にペースト電極を形成する。

【特許文献1】特開2003-197943号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1に開示された構造の光起電力素子では、低温焼成ペーストの酸化物透明導電膜に対する密着性が比較的小さいため、ペースト電極の酸化物透明導電膜に対する密着性が低下する場合がある。特に、酸化物透明導電膜の表面粗さを小さくした場合には、ペースト電極の酸化物透明導電膜に対する接触面積が減少するため、ペースト電極の酸化物透明導電膜に対する密着性がより低下するという不都合がある。このため、このようなペースト電極を有する複数の光起電力素子を電気配線で接続することにより光起電力装置（光起電力モジュール）を作製する際に、電気配線を介してペースト電極に外力が加えられると、電気配線およびペースト電極が光起電力素子の酸化物透明導電膜から剥離する場合がある。その結果、光起電力装置の生産時の歩留まりが低下するという問題点があった。

【0005】

この発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、この発明の1つの目的は、酸化物透明導電膜の表面粗さが小さい場合にも、生産時の歩留まりが低下するのを抑制することが可能な光起電力装置を提供することである。

【課題を解決するための手段および発明の効果】

【0006】

この発明の第1の局面における光起電力装置は、2nm以下の算術平均表面粗さ（Ra）を有する酸化物透明導電膜と、酸化物透明導電膜上に形成され、少なくとも金属材料と樹脂材料とを含むペースト電極とを含み、樹脂材料は、60質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する、光起電力素子を備えている。

【0007】

この第1の局面による光起電力装置では、上記のように、60質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する樹脂材料を含むペースト電極を、2nm以下の算術平均表面粗さ（Ra）を有する酸化物透明導電膜上に形成することによって、算術平均表面粗さ（Ra）が2nm以下の小さい値であることにより酸化物透明導電膜に対するペースト電極の密着性が低下する場合にも、密着性の高いエポキシ樹脂が60質量%以上含有されているので、ペースト電極を酸化物透明導電膜に良好に密着させることができる。これにより、光起電力装置の生産時に光起電力素子のペースト電極に外力が加えられた場合にも、

ペースト電極が酸化物透明導電膜から剥離するのを抑制することができる。その結果、酸化物透明導電膜の算術平均表面粗さ（R_a）が2 nm以下の小さい値である場合にも、光起電力装置の生産時の歩留まりが低下するのを抑制することができる。また、ペースト電極を酸化物透明導電膜に良好に密着させることにより、光起電力装置を長期間使用した場合にも、ペースト電極が酸化物透明導電膜から剥離するのを抑制することができる。その結果、光起電力装置の生産時の信頼性のみならず、光起電力装置の長期間にわたる信頼性を向上させることができる。また、酸化物透明導電膜の算術平均表面粗さ（R_a）を2 nm以下の小さい値に設定することによって、酸化物透明導電膜の光吸収および抵抗を低減することができるので、光起電力素子の出力特性を向上させることができる。その結果、光起電力装置の出力特性を向上させることができる。

【0008】

上記第1の局面による光起電力装置において、好ましくは、光起電力素子は、第1導電型の結晶系半導体層と、結晶系半導体層上に形成された実質的に真性の非単結晶半導体層とを含み、酸化物透明導電膜は、非単結晶半導体層上に形成されている。このように構成すれば、第1導電型の結晶系半導体層上に実質的に真性の非単結晶半導体層が形成された構造を有する光起電力素子を備えた光起電力装置において、酸化物透明導電膜の表面粗さが小さい場合にも、生産時の歩留まりが低下するのを抑制しながら、出力特性を向上させることができる。なお、非単結晶とは、非晶質のみならず、微結晶も含む広い概念である。

【0009】

上記第1の局面による光起電力装置において、好ましくは、ペースト電極を構成する樹脂材料は、75質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する。このように構成すれば、ペースト電極を酸化物透明導電膜により良好に密着させることができる。これにより、ペースト電極が酸化物透明導電膜から剥離するのをより抑制することができるので、光起電力装置の生産時の歩留まりが低下するのをより抑制することができる。また、ペースト電極を酸化物透明導電膜により良好に密着させることにより、光起電力装置を長期間使用した場合にも、ペースト電極が酸化物透明導電膜から剥離するのをより抑制することができる。その結果、光起電力装置の生産時の信頼性のみならず、光起電力装置の長期間にわたる信頼性もより向上させることができる。

【0010】

上記第1の局面による光起電力装置において、好ましくは、酸化物透明導電膜は、0.5 nm以上1 nm以下の算術平均表面粗さ（R_a）を有する。このように構成すれば、0.5 nm以上1 nm以下のより小さい算術平均表面粗さにより、酸化物透明導電膜の光吸収および抵抗をより低減することができるので、光起電力素子の出力特性をより向上させることができる。

【0011】

上記第1の局面による光起電力装置において、好ましくは、酸化物透明導電膜は、SnO₂を添加したIn₂O₃を含む。このように構成すれば、SnO₂を添加したIn₂O₃であるITO（Indium Tin Oxide）膜からなる酸化物透明導電膜を含む光起電力素子において、酸化物透明導電膜の表面粗さが小さい場合にも、生産時の歩留まりが低下するのを抑制することができる。

【0012】

上記第1の局面による光起電力装置において、好ましくは、ペースト電極を構成する樹脂材料は、エポキシ樹脂に加えて、ウレタン樹脂を含む。このように構成すれば、弾力性の高いウレタン樹脂により、ペースト電極の弾力性を向上させることができる。これにより、ペースト電極を焼成することにより硬化させる際にペースト電極に生じる残留応力を低減することができる。その結果、60質量%以上含有されたエポキシ樹脂により密着性を向上しながら、ウレタン樹脂によりペースト電極の残留応力を低減することができる。また、樹脂材料中にウレタン樹脂を加えることによって、樹脂材料は軟らかくなるので、酸化物透明導電膜上にスクリーン印刷法などによりペースト電極を形成する際に、容易に

ペースト電極を形成することができる。

【0013】

上記第1の局面による光起電力装置において、好ましくは、酸化物透明導電膜の表面に対する水の接触角は、40°以上74°以下である。このように構成すれば、酸化物透明導電膜の表面に対する水の接触角が40°以上74°以下の大きい角度であることにより酸化物透明導電膜の表面の濡れ性が低下することに起因して、酸化物透明導電膜の表面に対するペースト電極の密着性が低下する場合にも、60質量%以上含有されたエポキシ樹脂によりペースト電極を酸化物透明導電膜に良好に密着させることができる。

【0014】

上記第1の局面による光起電力装置において、好ましくは、光起電力素子は、所定の間隔を隔てて複数設けられており、ペースト電極は、光起電力素子の上面側に形成された第1ペースト電極と、光起電力素子の下面側に形成された第2ペースト電極とを含み、所定の光起電力素子の上面側に形成された第1ペースト電極に一方端側が接続されるとともに、所定の光起電力素子に隣接する別の光起電力素子の下面側に形成された第2ペースト電極に他方端側が接続される電気配線をさらに備えている。このように構成すれば、電気配線により複数接続された光起電力素子を備えた光起電力装置において、酸化物透明導電膜の表面粗さが小さい場合にも、生産時の歩留まりが低下するのを抑制することができる。

【0015】

この発明の第2の局面による光起電力装置は、水に対する接触角が40°以上74°以下の表面を有する酸化物透明導電膜と、酸化物透明導電膜上に形成され、少なくとも金属材料と樹脂材料とを含むペースト電極とを含み、樹脂材料は、60質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する、光起電力素子を備えている。

【0016】

この第2の局面による光起電力装置では、上記のように、60質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する樹脂材料を含むペースト電極を、水に対する接触角が40°以上74°以下の表面を有する酸化物透明導電膜上に形成することによって、水の接触角が40°以上74°以下の大きい角度であることにより酸化物透明導電膜の表面の濡れ性が低下することに起因して酸化物透明導電膜に対するペースト電極の密着性が低下する場合にも、密着性の高いエポキシ樹脂が60質量%以上含有されているので、ペースト電極を酸化物透明導電膜に良好に密着させることができる。これにより、光起電力装置の生産時に光起電力素子のペースト電極に外力が加えられた場合にも、ペースト電極が酸化物透明導電膜から剥離するのを抑制することができる。その結果、酸化物透明導電膜の表面に対する水の接触角が40°以上74°以下のであることにより酸化物透明導電膜に対するペースト電極の密着性が低下する場合にも、光起電力装置の生産時の歩留まりが低下するのを抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0018】

図1は、本発明の一実施形態による光起電力素子の構成を示した断面図である。図2は、図1に示した一実施形態による光起電力素子の単結晶シリコン基板の表面近傍の構造を示した断面図である。図3は、図1に示した一実施形態による光起電力素子のITO膜の構造を示した拡大断面図である。図4は、図1に示した一実施形態による光起電力素子を用いた光起電力モジュールの構成を示した断面図である。まず、図1～図4を参照して、本実施形態による光起電力素子およびそれを用いた光起電力モジュール（光起電力装置）の構成について説明する。

【0019】

本実施形態による光起電力素子1は、図1に示すように、約1Ω・cmの抵抗率と約300μmの厚みとを有するとともに、（100）面を有するn型単結晶シリコン基板2（以下、n型単結晶シリコン基板2という）を備えている。なお、このn型単結晶シリコン

基板2は、本発明の「第1導電型の結晶系半導体層」の一例である。また、n型単結晶シリコン基板2の表面には、図2に示すように、数 μm ～数十 μm の高さHを有するピラミッド状凹凸が形成されている。このn型単結晶シリコン基板2の上面には、約5nmの厚みを有する実質的に真性のi型非晶質シリコン層3が形成されている。なお、このi型非晶質シリコン層3は、本発明の「非単結晶半導体層」の一例である。また、i型非晶質シリコン層3上には、約5nmの厚みを有するp型非晶質シリコン層4が形成されている。

【0020】

また、p型非晶質シリコン層4上には、約100nmの厚みを有するITO膜5が形成されている。なお、このITO膜5は、本発明の「酸化物透明導電膜」の一例である。また、このITO膜5は、 SnO_2 を添加した In_2O_3 によって形成されている。なお、ITO膜5の光の透過率を向上させるために、ITO膜5中のSnの含有率は、好ましくは、約5質量%以下、より好ましくは、約2質量%以下に設定する。また、ITO膜5は、図3に示すように、約0.5nm～約4nmの大きさを有する凹凸が表面に形成されている。これにより、ITO膜5は、約0.5nm以上約2nm以下の算術平均表面粗さ(R_a)を有している。なお、この算術平均表面粗さ(R_a)は、日本工業規格(JIS B 0601-1994)により規定されている。また、約0.5nm以上約2nm以下の算術平均表面粗さ(R_a)を有するITO膜5の表面に対する水の接触角は、約40°以上約74°以下である。

【0021】

また、ITO膜5の上面の所定領域には、ペースト電極6が形成されている。なお、このペースト電極6は、本発明の「第1ペースト電極」の一例である。また、このペースト電極6は、銀(Ag)と樹脂バインダとによって構成されている。なお、この銀は、本発明の「金属材料」の一例であり、樹脂バインダは、本発明の「樹脂材料」の一例である。また、ペースト電極6を構成する樹脂バインダは、エポキシ樹脂を含むとともに、樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率は、約60質量%以上約100質量%以下である。なお、樹脂バインダ中のエポキシ樹脂が100質量%未満の場合、樹脂バインダ中のエポキシ樹脂以外の部分は、すべてウレタン樹脂によって構成されている。

【0022】

また、n型単結晶シリコン基板2の下面には、約5nmの厚みを有する実質的に真性のi型非晶質シリコン層7が形成されている。なお、このi型非晶質シリコン層7は、本発明の「非単結晶半導体層」の一例である。また、i型非晶質シリコン層7上には、約20nmの厚みを有するn型非晶質シリコン層8が形成されている。このようにn型単結晶シリコン基板2の下面に、i型非晶質シリコン層7およびn型非晶質シリコン層8が順番に形成されることにより、いわゆるBSF(Back Surface Field)構造が形成されている。また、n型非晶質シリコン層8上には、約100nmの厚みを有するITO膜9が形成されている。なお、このITO膜9は、本発明の「酸化物透明導電膜」の一例である。また、ITO膜9上の所定領域には、ペースト電極10が形成されている。なお、このペースト電極10は、本発明の「第2ペースト電極」の一例である。また、n型単結晶シリコン基板2の下面に形成されたi型非晶質シリコン層7、n型非晶質シリコン層8、ITO膜9およびペースト電極10の上記以外の構成は、それぞれ、n型単結晶シリコン基板2の上面に形成されたi型非晶質シリコン層3、p型非晶質シリコン層4、ITO膜5およびペースト電極6の構成と同様である。

【0023】

また、本実施形態による光起電力素子1を用いた光起電力モジュール11は、図4に示すように、複数の光起電力素子1を備えている。この複数の光起電力素子1の各々は、互いに隣接する他の光起電力素子1と偏平形状の銅箔からなるタブ12を介して直列に接続されている。なお、このタブ12は、本発明の「電気配線」の一例である。また、タブ12の一方端側は、所定の光起電力素子1の上面側のペースト電極6(図1参照)に接続されるとともに、他方端側は、その所定の光起電力素子1に隣接する別の光起電力素子1の

下面側のペースト電極10（図1参照）に接続されている。また、タブ12によって接続された複数の光起電力素子1は、EVA（E th y l e n e V i n y l A c e t a t e）からなる充填材13によって覆われている。また、充填材13の上面には、ガラス基板からなる表面保護材14が設けられている。また、充填材13の下面には、P E T（P o l y E th y l e n e T e r e p h t a l a t e）／アルミニウム箔／P E Tの3層構造からなる裏面保護材15が設けられている。

【0024】

図5および図6は、本実施形態による光起電力素子の製造プロセスを説明するための断面図である。次に、図1および図4～図6を参照して、本実施形態による光起電力素子およびそれを用いた光起電力モジュールの製造プロセスについて説明する。

【0025】

まず、図5に示すように、洗浄することにより不純物が除去された約 $1\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率と約 $300\mu\text{m}$ の厚みとを有するn型単結晶シリコン基板2を準備する。次に、R F プラズマC V D法を用いて、n型単結晶シリコン基板2の上面に約 5nm の厚みを有するi型非晶質シリコン層3と、約 5nm の厚みを有するp型非晶質シリコン層4とをこの順番で形成する。なお、R F プラズマC V D法によるi型非晶質シリコン層3およびp型非晶質シリコン層4の具体的な形成条件は、周波数：約13.56MHz、形成温度：約100℃～約250℃、反応圧力：約26.6Pa～約80.0Pa、R Fパワー：約10W～約100Wである。

【0026】

次に、n型単結晶シリコン基板2の下面に約 5nm の厚みを有するi型非晶質シリコン層7と、約 20nm の厚みを有するn型非晶質シリコン層8とをこの順番で形成する。なお、このi型非晶質シリコン層7およびn型非晶質シリコン層8は、それぞれ上記したi型非晶質シリコン層3およびp型非晶質シリコン層4と同様のプロセスにより形成する。

【0027】

次に、図6に示すように、マグネットロンスパッタ法を用いて、p型非晶質シリコン層4およびn型非晶質シリコン層8の各々の上に、約 100nm の厚みを有するとともに、約 0.5nm 以上約 2nm 以下の算術平均表面粗さ（R a）を有するI T O膜5および9をそれぞれ形成する。このI T O膜5および9の具体的な形成条件は、形成温度：約50℃～約250℃、A rガス流量：約200sccm、O₂ガス流量：約50sccm、パワー：約0.5kW～約3kW、磁場強度：約500Gauss～約3000Gaussである。

【0028】

次に、I T O膜5および9の各々の上の所定領域にスクリーン印刷法を用いて、銀（A g）と樹脂バインダ（エポキシ樹脂／ウレタン樹脂が約60質量%／約40質量%～約100質量%／約0質量%）とからなる銀ペースト（低温焼成ペースト）を塗布した後、約180℃で約1時間焼成して銀ペーストを硬化させる。これにより、ペースト電極6および9を形成する。このようにして、図1に示した本実施形態による光起電力素子1が形成される。

【0029】

次に、上記のようにして作成した光起電力素子1を複数準備する。そして、この複数の光起電力素子1の上面側のペースト電極6に銅箔からなるタブ12（図4参照）の一方端側を接続する。このタブ12のペースト電極6への接続は、タブ12の表面にコーティングされた半田を加熱することによりペースト電極6にタブ12を半田付けすることによって行う。そして、タブ12の他方端側を、同様のプロセスにより、隣接する別の光起電力素子1の下面側のペースト電極10（図1参照）に接続する。このようにして、複数の光起電力素子1を直列に接続する。

【0030】

次に、ガラス基板からなる表面保護材14の上にEVAシートからなる充填材13を載

せた後、タブ12により接続した複数の光起電力素子1を載せる。そして、その上にさらにEVAシートからなる充填材13を載せた後、PET／アルミニウム箔／PETの3層構造を有する裏面保護材15を載せる。その後、加熱しながら加圧することによって、表面保護材14、充填材13、タブ12により接続した複数の光起電力素子1および裏面保護材15を一体化させる。このようにして、図4に示した本実施形態による光起電力モジュール11が形成される。

【0031】

本実施形態では、上記のように、約60質量%以上約100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する樹脂バインダを含むペースト電極6および10を、それぞれ、約0.5nm以上約2nm以下の算術平均表面粗さ（Ra）を有するITO膜5および9上に形成することによって、算術平均表面粗さ（Ra）が約0.5nm以上約2nm以下の小さい値であることによりITO膜5および9に対するペースト電極6および10の密着性が低下する場合にも、密着性の高いエポキシ樹脂が約60質量%以上含有されているので、ペースト電極6および10を、それぞれ、ITO膜5および9に良好に密着させることができる。これにより、光起電力素子1を用いて光起電力モジュール11を生産する時にタブ12を介してペースト電極6および10に外力が加えられた場合にも、ペースト電極6および10とタブ12とがITO膜5および10から剥離するのを抑制することができる。その結果、算術平均表面粗さ（Ra）が約0.5nm以上約2nm以下の小さい値であることによりITO膜5および9の各々に対するペースト電極6および10の密着性が低下する場合にも、光起電力モジュール11の生産時の歩留まりが低下するのを抑制することができる。また、ペースト電極6および10を、それぞれ、ITO膜5および9に良好に密着させることができることにより、光起電力モジュール11を長期間使用した場合にも、ペースト電極6および10がそれぞれITO膜5および9から剥離するのを抑制することができる。その結果、光起電力モジュール11の長期間にわたる信頼性を向上することができる。

【0032】

また、本実施形態では、ITO膜5の算術平均表面粗さ（Ra）を約2nm以下の小さい値に設定することによって、ITO膜5の光吸収および抵抗を低減することができるのと、光起電力素子1の出力特性を向上させることができる。その結果、光起電力モジュール11の出力特性を向上させることができる。

【0033】

また、本実施形態では、ペースト電極6および10を構成する樹脂バインダに、エポキシ樹脂に加えて、ウレタン樹脂を添加することによって、弾力性の高いウレタン樹脂により、ペースト電極6および10の弾力性を向上させることができる。これにより、ペースト電極6および10（銀ペースト）を焼成することにより硬化させる際にペースト電極6および10に生じる残留応力を低減することができる。その結果、60質量%以上含有されたエポキシ樹脂により密着性を向上しながら、ウレタン樹脂によりペースト電極6および10の残留応力を低減することができる。また、樹脂バインダ中にウレタン樹脂を加えることによって、樹脂バインダは軟らかくなるので、ITO膜5および9上にスクリーン印刷法などによりペースト電極6および10をそれぞれ形成する際に、容易にペースト電極6および10を形成することができる。

【0034】

また、本実施形態では、ITO膜5および9の表面に対する水の接触角を約40°以上約74°以下の大きい角度に設定することによって、ITO膜5および9の表面の濡れ性が低下することに起因してITO膜5および9の各々の表面に対するペースト電極6および10の密着性が低下する場合にも、密着性の高いエポキシ樹脂が60質量%以上含有されているので、ペースト電極6および10をそれぞれITO膜5および9に良好に密着させることができる。これにより、光起電力素子1を用いて光起電力モジュール11を生産する時に、タブ12を介してペースト電極6および10に外力が加えられた場合にも、ペースト電極6および10とタブ12とがITO膜5および9から剥離するのを抑制するこ

とができる。その結果、ITO膜5および9の表面に対する水の接触角が約40°以上約74°以下の大さい角度であることによりITO膜5および9に対するペースト電極6および10の密着性が低下する場合にも、光起電力モジュール11の生産時の歩留まりが低下するのを抑制することができる。

【0035】

次に、上記した効果を確認するために行った実験について説明する。具体的には、ITO膜の表面粗さと光起電力素子の出力特性との関係、および、ITO膜の表面粗さとペースト電極の密着性との関係を調べるために行った実験について説明する。この実験では、表面にピラミッド状凹凸を含まない平坦なn型単結晶シリコン基板を用いて光起電力素子を作成した。なお、この平坦なn型単結晶シリコン基板上にITO膜を形成した場合にも、表面にピラミッド状凹凸を含むn型単結晶シリコン基板上にITO膜を形成した場合と同様の凹凸形状がITO膜表面に形成されることをTEM (Transmission Electron Microscope) により確認済みである。

【0036】

まず、図7には、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)と、光起電力素子の規格化出力(P_{max})との関係が示されている。なお、この図7に示した実験では、ArガスおよびO₂ガスの流量を固定するとともに、スパッタ電圧を-500Vから-50Vに変更しながら、ITO膜をマグネットロンスパッタ法により形成した。また、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂およびウレタン樹脂の組成比は、エポキシ樹脂/ウレタン樹脂=30質量% / 70質量%に設定した。また、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)は、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて測定した。また、図7では、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)が3nmのときの光起電力素子の出力により規格化した規格化出力(P_{max})を示している。

【0037】

図7を参照して、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)が4nmから0.5nmへ小さくなるにつれて、規格化出力(P_{max})が0.99から1.02へ大きくなることがわかる。これにより、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)小さくなるにつれて、光起電力素子の出力特性が向上することがわかる。この出力特性の向上は、短絡電流(Isc)および曲線因子(F. F.)が増加したことに起因する。上記のように光起電力素子の出力特性が向上した理由は、以下のように考えられる。すなわち、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)が小さくなるにつれて、ITO膜の光吸収および抵抗が低減される。これにより、光起電力素子の短絡電流(Isc)および曲線因子(F. F.)が増加するので、光起電力素子の出力特性(規格化出力 P_{max})が向上すると考えられる。

【0038】

また、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)が2nmのときの光起電力素子の出力特性(P_{max} : 1.01)は、算術平均表面粗さ(R_a)が3nmのときの光起電力素子の出力特性(P_{max} : 1)に対して1%の改善率を示すことがわかる。また、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)が0.5nm以上1nm以下のときの光起電力素子の出力特性(P_{max} : 1.02)は、算術平均表面粗さ(R_a)が3nmのときの光起電力素子の出力特性(P_{max} : 1)に対して2%の改善率を示すことがわかる。これにより、光起電力素子の出力特性を向上するためには、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)を0.5nm以上2nm以下に設定することが好ましく、0.5nm以上1nm以下に設定することがより好ましいことが判明した。

【0039】

また、図8には、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)とITO膜表面の水の接触角との関係が示されている。なお、図8におけるITO膜表面の水の接触角は、図9に示すように、ITO膜表面に載せた水滴とITO膜表面との接点から、水滴表面に対する接線を引いた後、その接線とITO膜表面との間の角度を測定することによって求めた。図8を参照して、ITO膜の算術平均表面粗さ(R_a)が4nmから0.5nmへ小さくなるにつれて、ITO膜表面の水の接触角が20°から74°へ徐々に大きくなることがわかる

。すなわち、ITO膜の算術平均粗さ（Ra）が小さくなるにつれて、ITO膜表面の濡れ性が低下することがわかる。このようにITO膜表面の濡れ性が低下すると、ペーストが硬化する際に生じるペースト中のエポキシ樹脂とITO膜の表面吸着水との水素結合の数が減少する。このため、ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）が小さくなるにつれて、ペースト電極のITO膜に対する密着性が低下すると考えられる。また、図8から、光起電力素子の出力特性を向上させるために好ましいITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）が約0.5nm以上約2nm以下の範囲では、ITO膜表面の水の接触角が約40°以上約74°以下となることが判明した。このことは、ITO膜表面の水の接触角が約40°以上約74°以下である場合には、良好な出力特性を得ることが可能であることを意味する。

【0040】

また、図10には、タブ強度と光起電力モジュール生産時の歩留まりとの関係が示されている。ここで、タブ強度とは、光起電力素子のペースト電極に銅箔からなるタブを半田付けした後、その半田付けしたタブを引き剥がす際の引き剥がし強度を意味する。このタブ強度は、ペースト電極のITO膜に対する密着性の指標となる。また、タブ強度の測定では、図11に示すように、光起電力素子1を引き剥がし強度測定器20に固定するとともに、引き剥がし強度測定器20のクリップ21により光起電力素子1のペースト電極6（図1参照）上に半田付けしたタブ12を挟む。その後、引き剥がし強度測定器20のハンドル22を回すことにより、タブ12およびペースト電極6（図1参照）が光起電力素子1から剥離するまでクリップ21を引張る。そして、引き剥がし強度測定器20のゲージ23に表示される引き剥がし強度の最大値を測定することによって、タブ強度を測定する。

【0041】

図10を参照して、規格化タブ強度が1から2へ大きくなるにつれて、光起電力モジュールの生産時の歩留まりが97%から99.8%へ徐々に向上することがわかる。これは、以下の理由によると考えられる。すなわち、規格化タブ強度が大きくなるにつれて、タブおよびペースト電極がITO膜から剥離しにくくなる。これにより、光起電力モジュールの生産時に、タブによって接続した光起電力素子を搬送する際にタブを介してペースト電極に加わる外力や、表面保護材、充填材、タブにより接続した光起電力素子および裏面保護材を加熱しながら加圧する際にペースト電極に加わる圧力などによってタブおよびペースト電極が光起電力素子から剥離するのが抑制される。その結果、不良品の発生が抑制されるので、光起電力モジュールの生産時の歩留まりが向上すると考えられる。また、図10から、規格化タブ強度が1.5以上であれば、光起電力モジュール生産時の歩留まりが99%以上になることがわかる。

【0042】

また、図12には、ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）を2nmに設定した場合のペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率とタブ強度との関係が示されている。なお、この図12では、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が30質量%（ウレタン樹脂の含有率：70質量%）のときのタブ強度により規格化した規格化タブ強度を示している。また、樹脂バインダ中のエポキシ樹脂以外の部分は、全てウレタン樹脂によって構成している。図12を参照して、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が30質量%から100質量%へ大きくなるのに伴って、規格化タブ強度が1から2へ徐々に大きくなることがわかる。これは、エポキシ樹脂のITO膜に対する接着強度がウレタン樹脂の接着強度に比べて大きいため、エポキシ樹脂の含有率が大きくなるのに伴って規格化タブ強度が大きくなつたと考えられる。また、規格化タブ強度が1.5以上であることを良品の基準（光起電力モジュール生産時の歩留まり99%以上）とすると、樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が60質量%以上のとき良品の基準を満たすことがわかる。これにより、ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）が2nmの場合には、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂が60質量%以上（100質量%以下）であることが好ましいことが判明した。

【0043】

また、図13には、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率を変化させた場合におけるITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）とタブ強度との関係が示されている。この図13では、樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が30質量%（ウレタン樹脂の含有率：70質量%）の場合のタブ強度により規格化した規格化タブ強度を示している。図13を参照して、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が30質量%から75質量%へ徐々に大きくなるにつれて、規格化タブ強度が大きくなることがわかる。また、ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）が1nm以上2nm以下の場合には、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が60質量%以上であれば、規格化タブ強度が1.5以上になるとともに、エポキシ樹脂の含有率が75質量%以上であれば、規格化タブ強度が1.75以上になることがわかる。また、ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）が0.5nm以上1nm以下のより小さい値である場合には、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が75質量%以上であれば、1.75以上の規格化タブ強度が得られることがわかる。この結果から、ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）が0.5nm以上1nm以下の小さい値である場合には、ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率が75質量%以上（100質量%以下）であることが好ましいことが判明した。

【0044】

なお、今回開示された実施形態は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施形態の説明ではなく特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

【0045】

たとえば、上記実施形態では、n型単結晶シリコン基板上に実質的に真性のi型非晶質シリコン層およびp型非晶質シリコン層が形成される構造の光起電力素子を例にとって説明したが、本発明はこれに限らず、酸化物透明導電膜およびペースト電極を含む光起電力素子に広く適用可能である。

【0046】

また、上記実施形態では、n型単結晶シリコン基板の下面側にBSF構造を形成した光起電力素子を例にとって説明したが、本発明はこれに限らず、BSF構造を形成しない光起電力素子にも適用可能である。

【0047】

また、上記実施形態では、光起電力素子にITO膜からなる酸化物透明導電膜を形成した例について説明したが、本発明はこれに限らず、光起電力素子にITO膜以外の材料からなる酸化物透明導電膜を形成した場合にも、本発明と同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明の一実施形態による光起電力素子の構成を示した断面図である。

【図2】図1に示した一実施形態による光起電力素子の単結晶シリコン基板の表面近傍の構造を示した断面図である。

【図3】図1に示した一実施形態による光起電力素子のITO膜の構造を示した拡大断面図である。

【図4】図1に示した一実施形態による光起電力素子を用いた光起電力モジュールの構成を示した断面図である。

【図5】本発明の一実施形態による光起電力素子の製造プロセスを説明するための断面図である。

【図6】本発明の一実施形態による光起電力素子の製造プロセスを説明するための断面図である。

【図7】ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）と光起電力素子の規格化出力（Pmax）との関係を示した相関図である。

【図8】ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）とITO膜表面の水の接触角との関係を示した相関図である。

【図9】ITO膜表面の水の接触角の測定方法を説明するための模式図である。

【図10】規格化タブ強度と光起電力モジュールの生産時の歩留まりとの関係を示した相関図である。

【図11】規格化タブ強度の測定方法を説明するための図である。

【図12】ペースト電極の樹脂バインダ中のエポキシ樹脂の含有率と規格化タブ強度との関係を示した相関図である。

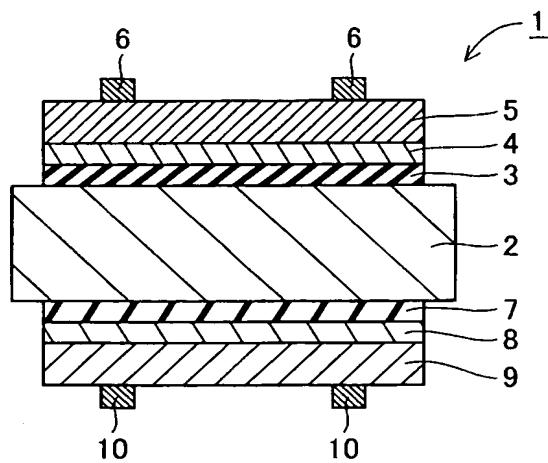
【図13】ITO膜の算術平均表面粗さ（Ra）と規格化タブ強度との関係を示した相関図である。

【符号の説明】

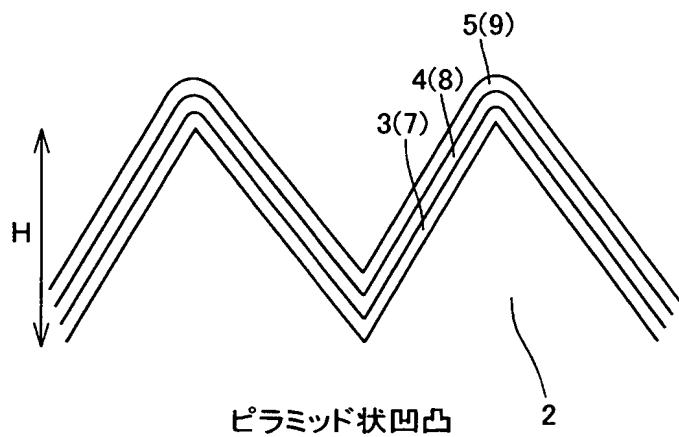
【0049】

- 1 光起電力素子
- 2 n型単結晶シリコン基板（結晶系半導体層）
- 3、7 i型非晶質シリコン層（非単結晶半導体層）
- 4 p型非晶質シリコン層
- 5、9 ITO膜（酸化物透明導電膜）
- 6 ペースト電極（第1ペースト電極）
- 8 n型非晶質シリコン層
- 10 ペースト電極（第2ペースト電極）
- 11 光起電力モジュール（光起電力装置）
- 12 タブ（電気配線）
- 13 充填材
- 14 表面保護材
- 15 裏面保護材

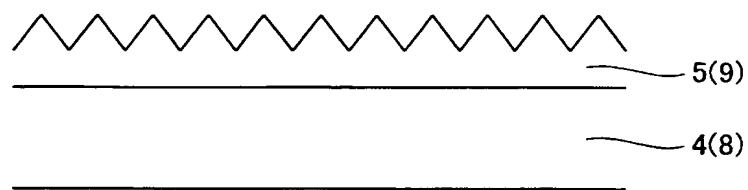
【書類名】 図面
【図 1】



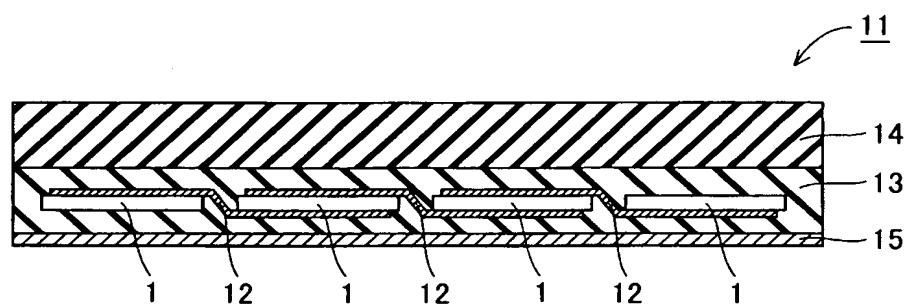
【図 2】



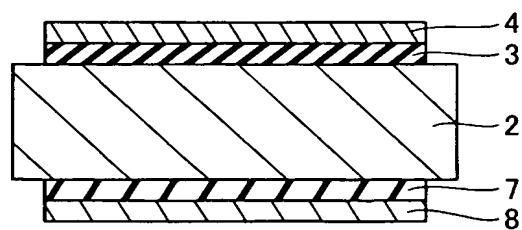
【図3】



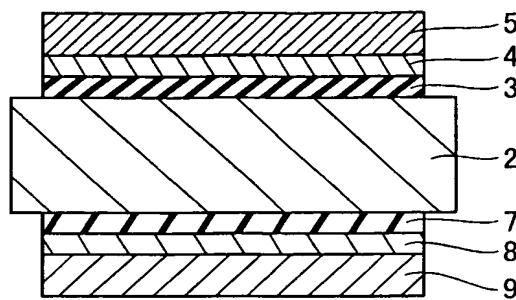
【図4】



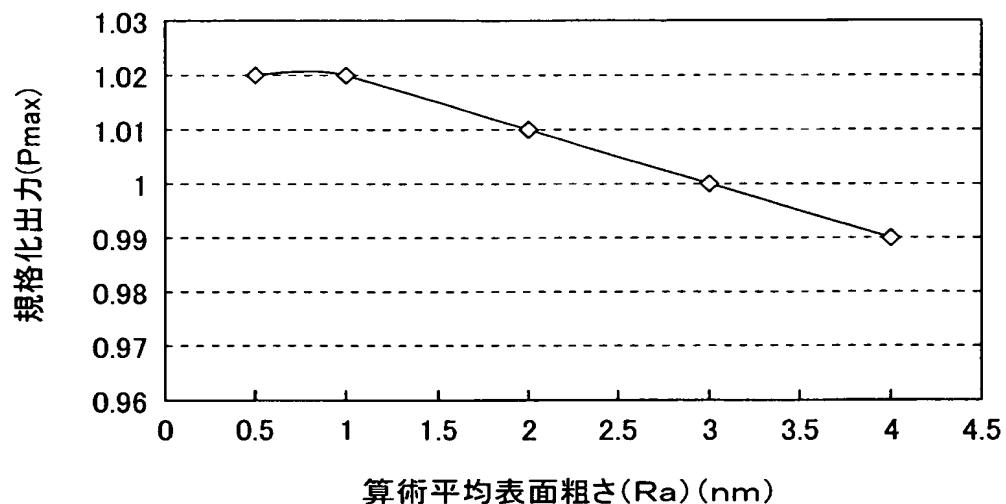
【図5】



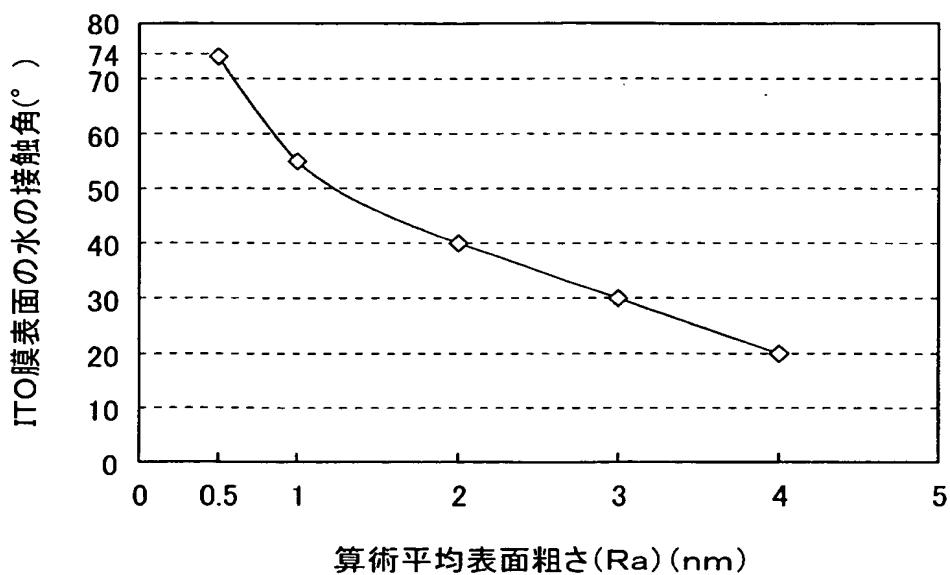
【図6】



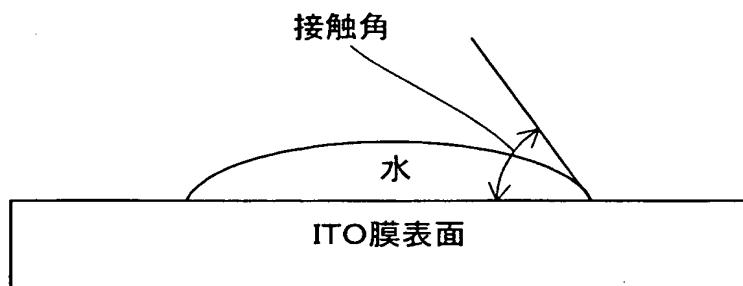
【図7】



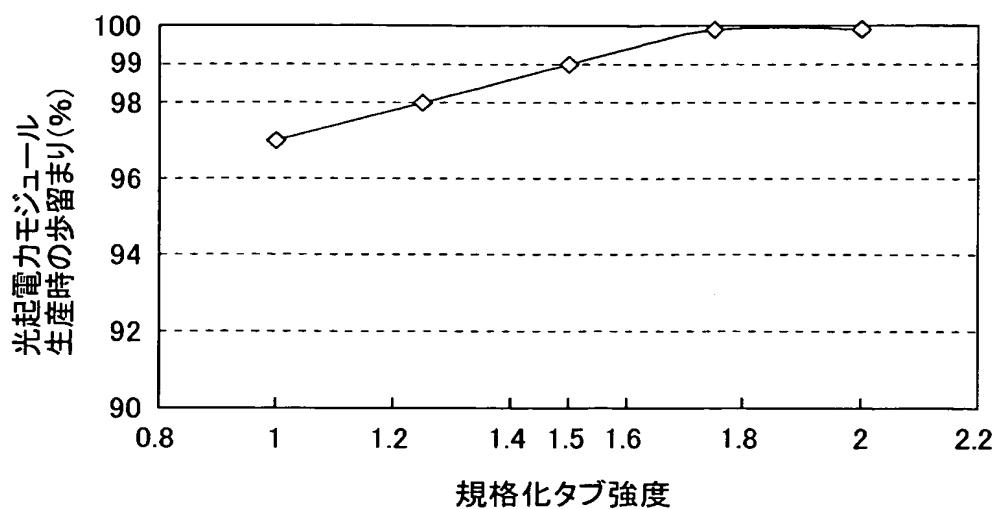
【図8】



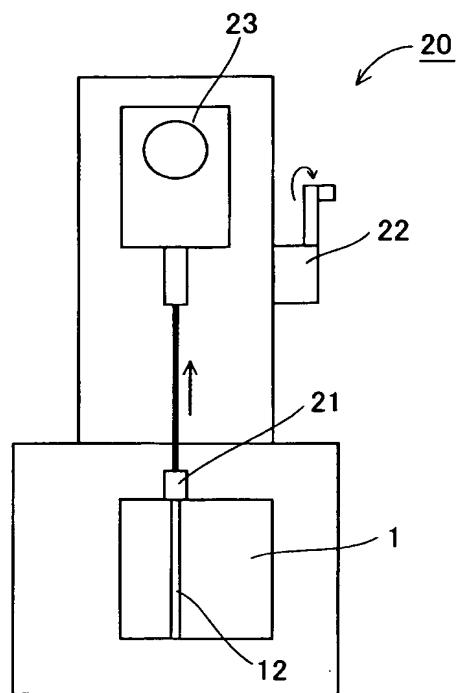
【図9】



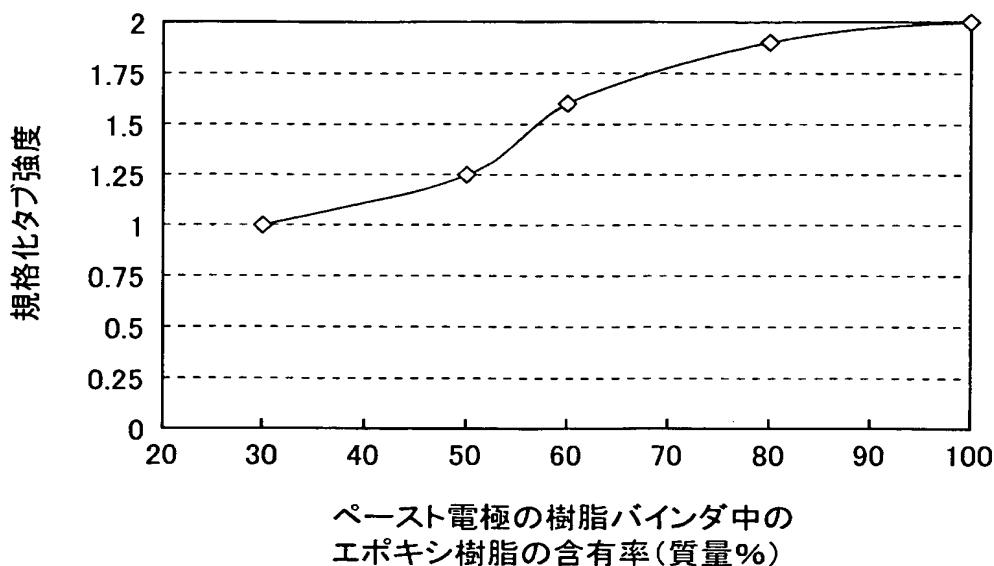
【図10】



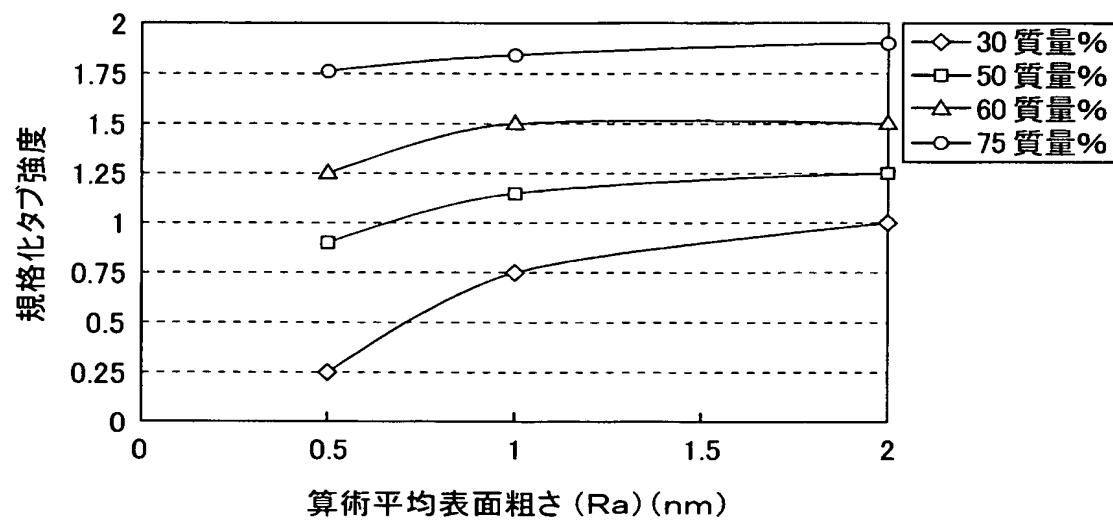
【図11】



【図12】



【図13】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】透明導電膜の表面粗さが小さい場合にも、生産時の歩留まりが低下するのを抑制することが可能な光起電力装置を提供する。

【解決手段】この光起電力装置は、0.5 nm以上2 nm以下の算術平均表面粗さ（Ra）を有するITO膜5および9と、ITO膜5および9の各々の上に形成され、銀と樹脂バインダとを含むペースト電極6および10とを含み、樹脂バインダは、60質量%以上100質量%以下のエポキシ樹脂を含有する、光起電力素子1を備えている。

【選択図】図1

特願 2003-412261

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社